

**BEST AVAILABLE COPY**  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 62-230825

(43)Date of publication of application : 09.10.1987

(51)Int.Cl.

C08G 73/00  
H01B 1/12  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/60

(21)Application number : 61-073670

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 31.03.1986

(72)Inventor : ABE KATSUJI  
GOTO FUMIO  
OKABAYASHI KATSUAKI  
YOSHIDA AOGU

(54) FILMLIKE POLYANILINE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: A filmlike polyaniline having a sufficient strength and high electric conductivity and flexibility, by carrying out electrolytic polymerization of an aqueous solution prepared by dissolving an aniline monomer and a borofluoric acid and/or perchloric acid as a support electrolyte at a specific temperature.

CONSTITUTION: A pair of electrodes consisting of a synthetic electrode and a counter electrode are dipped in an aqueous solution prepared by dissolving 0.01W10mol aniline monomer, e.g. aniline borofluoride, etc., and 0.05W5mol borofluoric acid and/or perchloric acid as a support electrolyte in 1l water at  $-10W+15^{\circ}$  C and a voltage is applied across the above-mentioned electrodes to deposit polyaniline on the synthetic electrode. The resultant polyaniline is then washed with water, dried and stripped off with a knife, etc., to produce the aimed filmlike polyaniline having a structure of three-dimensionally grown filaments,  $\geq 2N/mm^2$  tensile strength and flexibility.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-230825

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月9日

C 08 G 73/00  
H 01 B 1/12  
H 01 M 4/02

NTB

2102-4J

8222-5E

B-8424-5H※審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 フィルム状ポリアニリン及びその製造方法

⑰ 特 願 昭61-73670

⑱ 出 願 昭61(1986)3月31日

⑲ 発 明 者 阿 部 勝 司 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内

⑲ 発 明 者 後 藤 文 夫 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内

⑲ 発 明 者 岡 林 克 明 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
所

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 克彦 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

フィルム状ポリアニリン及びその製造  
方法

2. 特許請求の範囲

(1) 長繊維が3次元的に成長した構造を有し、  
引張り強度が2 N/mm<sup>2</sup>以上であり、柔軟性  
を有することを特徴とするフィルム状ポリ  
アニリン。

(2) アニリン単量体と支持電解質とを溶解した  
水溶液に合成極と対極とからなる一対の電極  
を浸漬し、該両極間に電圧を印加して合成極  
上にポリアニリンを電解酸化重合により製造  
する方法において、上記支持電解質はホウフ  
ッ化水素酸または過塩素酸の一方または双方  
であり、上記水溶液の温度は-10～15℃  
の範囲内であることを特徴とするフィルム状  
ポリアニリンの製造方法。

(3) 上記支持電解質は過塩素酸であり、上記水  
溶液の温度は0～15℃の範囲内である特許  
請求の範囲第(2)項記載のフィルム状ポリ  
アニリンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電池電極あるいはシート状導電材  
などに応用することができる、柔軟性に富み、引  
張り強度の高いフィルム状ポリアニリンおよびそ  
の製造方法に関するものである。

〔従来技術〕

最近、共役二重結合を有する有機高分子は、  
ある種の化合物をドーピングすることによって導  
電性が発現すること、あるいはドーピング/脱ド  
ーピング反応を利用することによって電池電極へ  
の応用が可能であることが明らかになった。

これら共役二重結合を有する有機高分子にはポ  
リアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピロー  
ル、ポリチオフェンなど多くのものが知られてい

るが、成形性、成形物の強度、空気中での安定性の悪さなど応用面での障害が存在している。

上記有機高分子の中でポリアニリンは水溶液から電解重合により合成することができ、しかも空気中で安定しているため、注目されている。しかしながら電解合成時に針状あるいは粉末状重合物の集合体として得られるためフリー・スタンディングな膜状体として合成されない。また合成後加圧成形しても十分な強度を持ち、柔軟性のあるフィルムとはならない。しかもこの加圧成形したポリアニリンは針状あるいは粉末状重合物の集合体であるため導電性も小さい。

従って、例えばポリアニリンを蓄電池用正極体を使用した場合、ポリアニリンにおける重合体相互の結合力が極めて弱く、充放電によって重合体の一部が電極から容易に脱落する。この現象は蓄電池用正極体としての寿命を短めてしまう。更に脱落したポリアニリンはその時点で正極体とほぼ同じ酸化状態にあるため正極体が更に高い酸化状態まで充電された時脱落したポリアニリンは正極

繊維体であり、毛羽のないしっかりとした構成を有し、しかもこれら繊維の曲率半径が小さくて曲がりが大きく、相互に複雑にからみ合った構造を成している。このような構造を有するため、本発明のフィルム状ポリアニリンは引張り強度が2～5.6 N/mm<sup>2</sup>と大きな値を呈し、しかも柔軟性を有しており、曲げあるいは折り重ねに対しても割れたりすることはない。また比電導度は30～120 S/cmに達する。

本発明のフィルム状ポリアニリンは、上記特性を有するため本来備えている空気中でも極めて安定性が高いという特性と合わせて、シート状電導体あるいは電池電極等として利用することができる。

次に このフィルム状ポリアニリンの製造方法について詳しく説明する。

本第2発明のフィルム状ポリアニリンの製造方法は、アニリン単量体と支持電解質とを溶解した水溶液に合成極と対極とからなる一対の電極を浸漬し、該両極間に電圧を印加して合成極上にポリ

体に対して還元剤として働くことになる。この脱落して蓄電池の電解液中に浮遊しているポリアニリンが正極体と接触することによって正極体の自己放電が生じる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、十分な強度と柔軟性を有し、しかも導電性の高いフィルム状ポリアニリンおよびその製造方法を提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本第1発明のフィルム状ポリアニリンは、長繊維が3次元的に成長した構造を有し、引張り強度が2 N/mm<sup>2</sup>以上であり、柔軟性を有することを特徴とするものである。

以下、本発明につき、より詳細に説明する。

本発明にかかるフィルム状ポリアニリンは、実施例の第1図、第4図、第9図及び第10図に示すように、長繊維構造の発達したポリアニリンが3次元的に相互にからみ合った構造を有するものである。すなわち、従来の針状または粉状重合物の集合体ではなく、従来のものよりも非常に長い

アニリンを電解酸化重合により製造する方法において、上記支持電解質はホウフッ化水素酸または過塩素酸の一方または双方であり、上記水溶液の温度は-10～15℃の範囲内であることを特徴とするものである。

本第2発明において、上記水溶液はポリアニリン合成用の電析液であり、アニリン単量体と支持電解質とを水に溶解して形成する。

アニリン単量体としては、アニリンモノマー、ホウフッ化水素酸アニリン、過塩素酸アニリン等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を使用する。該アニリン単量体の配合量は水1ℓに対し0.01～10モルの範囲内が望ましい。該配合量が0.01モル未満あるいは10モルを超える場合には、前記特性の有するフィルム状ポリアニリンが得られにくい。

また上記支持電解質としては、ホウフッ化水素酸(HBF<sub>4</sub>)または過塩素酸(HClO<sub>4</sub>)の一方または双方を使用する。硫酸、塩酸、硝酸などの他の酸を用いた場合には、本発明のフィルム状ポ

リアニリンは得られない。上記支持電解質の配合量は水1ℓに対し0.05～5モルの範囲内が望ましい。該配合量が0.05モル未満あるいは5モルを超える場合には、前記特性の有するフィルム状ポリアニリンが得られにくい。

上記水溶液の温度は $-10 \sim 15^{\circ}\text{C}$ の範囲内とする必要がある。該温度が $15^{\circ}\text{C}$ を超える場合、針状あるいは粉状の重合物が集合した形のポリアニリンが析出してしまふ。また上記温度が $-10^{\circ}\text{C}$ 未満の場合、所定濃度のアニリン単量体を溶解させることができず、ポリアニリンの合成が困難になる。なお、支持電解質として過塩素酸を使用した際には、 $0^{\circ}\text{C}$ 未満でアニリン単量体の溶解度が低下するため、水溶液の温度は $0 \sim 15^{\circ}\text{C}$ の範囲内とするのが望ましい。

上記水溶液中への一対の電極の浸漬は、該一対の電極が互いに接触しないように浸漬する。なお、該一対の電極は、ポリアニリンを析出させるための合成極と対極とから成る。そして、この両電極間に電圧を印加することにより、アニリン単量体

しては、電析液が酸性の水溶液であるため、該電析液中で酸化溶解あるいは不働態化を起こしにくい導電体、例えば白金、金、チタン、ステンレス、黒鉛、カーボン、カーボン複合材等を用いる。また合成極の表面上にポリアニリンが析出するため、合成極の形状としては板状、網状、メッキ膜状、無層膜状とするのが望ましい。なお、ポリアニリンの合成後ポリアニリンのフィルム体を合成極から剥離して用いる場合には板状あるいは円柱状の合成極を用いるのが望ましい。また陰極である対極は、電析液中で溶解を起こさない導電体、例えば白金、ステンレス、ニッケル、カーボン複合材等が挙げられる。

また、交流電圧を印加する場合、合成極および対極は共にカーボン、黒鉛、ステンレス、チタン、カーボン複合材、白金等の酸性水溶液中で酸化溶解あるいは不働態化を起こしにくいものとする。また合成極の形状としては板状、網状、メッキ膜状、無層膜状とするのが望ましい。また、合成後、ポリアニリンのフィルム体を合成極から剥離して

を電解酸化反応させて合成極上にポリアニリンのフィルム体を析出させる。この合成極上にポリアニリンが析出するのはアニリン単量体が酸化される、すなわち電子を奪われることによって重合が開始するため、合成極表面上で重合反応が進行することによると考えられる。なお、直流電圧を印加する場合には、合成極を陽極、対極を陰極とする。また重合したポリアニリンは電析液中のアニオンをアニリン単位当り20～50%ドーピングした状態で得られ、電気伝導性を有する。

ポリアニリンは合成極上に酸化重合されるので、印加する電圧は直流電圧が望ましいが、交流電圧でもポリアニリンを合成することができる。交流電圧の印加の場合、合成極に正電流が流れた時のみポリアニリンの重合反応が起き、負電流が流れている時にはポリアニリン中にドーピングしたアニオンが脱ドーピングするのみでポリアニリン自体が溶解することはない。従って、合成極上に正電流が流れた時のみポリアニリンが合成される。

直流電圧を印加する場合、陽極である合成極と

用いる場合には板状あるいは円柱状の合成極を用いるのが望ましい。

上記印加電圧は、直流電圧の場合、合成極の単位面積当り $0.1 \sim 5 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度の電流が流れる範囲内が望ましい。該電流密度が $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 未満では、ポリアニリンの合成に長時間を要し、一方、 $5 \text{ mA/cm}^2$ を超える場合には、ポリアニリンの長繊維構造が発達せず、むしろ針状あるいは粉末状の重合物として析出するおそれがある。

他方、交流電圧の場合には、合成極に流れる平均電流が合成極単位面積当り $0.1 \sim 5 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で流れる範囲内で電圧を印加するのが望ましい。 $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 未満あるいは $5 \text{ mA/cm}^2$ を超える場合には、上記直流電圧の場合と同様なおそれが生じる。

なお、一般に同じ電流密度の場合、通電時間が長ければ、それだけ形成されるポリアニリンフィルムの厚さは大きくなる。該フィルムの厚さはポリアニリンフィルムの用途によりそれぞれ異なるが、例えば蓄電池用正極体を利用する場合 $10 \mu\text{m}$



～1mmの厚さが望ましく、該範囲の厚さとなるように通電時間を選択するのがよい。

上記工程により合成極上にフィルム状ポリアニリンを形成する。なお、上記工程後、フィルム状ポリアニリンを水洗、乾燥するのがよい。

本発明のフィルム状ポリアニリンは、合成極から刃物等により剥離してフリー・スタンディングなフィルムとすることができ、しかも引張り強度 $2\sim3\text{ N/mm}^2$ の強度である。

一方、従来の針状あるいは粉末状のポリアニリンでは、合成極から剥離した場合、フィルム形体を保ち得ず、仮に注意深く剥離し、フィルム体を得たとしても、強度が非常に小さく、自由に取扱うことは困難である。またプレス機等により加圧しても引張り強度が小さく、柔軟性はほとんどない。それに対して、本発明のフィルム状ポリアニリンは加圧すると、引張り強度は更に大きくなり、 $3.5\sim5.6\text{ N/mm}^2$ にも達する。しかもフレキシブルで、曲げあるいは折り重ねに対しても割れたりすることはない。更に、比電導度も $30\sim$

ポリアニリンの製造によりフィルム状ポリアニリンが析出した合成極をそのまま蓄電池用正極体として用いてもよい。

#### 〔発明の効果〕

本第1発明によれば、十分な強度と柔軟性を有し、しかも導電性の高いフィルム状ポリアニリンを提供することができる。また本第1発明のフィルム状ポリアニリンはフリー・スタンディングで存在することができる。

例えば本第1発明のフィルム状ポリアニリンを蓄電池用正極体として利用した場合、該ポリアニリンは、長繊維状の重合物の重合体であるため充放電によりその一部が脱落することはない。従って、従来のような自己放電は生じない。

また、本第2発明によれば、上記第1発明に示したフィルム状ポリアニリンを製造することができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

##### 実施例1

$1208/\text{cm}$ と従来のポリアニリン(最大数 $8/\text{cm}$ )に比べ非常に大きい。

本発明のフィルム状ポリアニリンを利用することができるひとつの例として蓄電池用正極体が挙げられる。この蓄電池用正極体は、フィルム状ポリアニリンと集電用導電体とを密着してなるものであり、蓄電池の電解液中のイオンがポリアニリン中にドーブ/脱ドーブすることにより充電/放電を行なう。なお上記集電用導電体としては、白金、金、ステンレス、カーボン、チタン等の電解液中で酸化溶解あるいは不働態化を起こしにくい導電体を使用する。また該集電用導電体の形状としては、板状、網状、メッキ膜状、蒸着膜状、クレープ状等のものが望ましく、その厚みは、高分子化合物蓄電池の軽量化の利点を生かすため、 $1\sim1000\mu\text{m}$ の範囲が望ましい。集電用導電体とフィルム状ポリアニリンとを密着させる方法は、両者を加圧密着させる方法あるいはポリアニリンの電析重合時に合成極上にポリアニリンが析出するのを利用する方法がある。従って、フィルム状

底部の内寸法 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 、深さ $80\text{ mm}$ の升型<sup>ア</sup>クリル製電解槽に長さ $100\text{ mm}\times$ 幅 $50\text{ mm}\times$ 厚さ $1\text{ mm}$ のグラッシィカーボン板からなる対極2枚をそれぞれ電解槽の対向する2つの内壁に密着させて設置し、次いで同寸法のグラッシィカーボン板1枚を合成極として上記2枚の対極と接触せず、かつ対向するように電解槽の径中央に設置した。この電解槽中に、アニリン単量体1モルとホウフッ化水素酸2モルとを水1ℓに溶解した電析液を対極及び合成極の下部約 $70\text{ mm}$ が液中に没するまで注入し、ポリアニリン合成用の電解セルを構成した。

上記ポリアニリン合成用の電解セルを $-7^\circ\text{C}$ 、 $5^\circ\text{C}$ 及び $15^\circ\text{C}$ の恒温槽中に各ひとつずつ配置し、それぞれが所定の温度に達した後、合成極を陽極、対極を陰極として両電極間に $70\text{ mA}$ の直流電流を $5.3$ 時間流して合成極上に厚さ約 $400\mu\text{m}$ のポリアニリンを析出させた。水洗、乾燥後、ナイフにより合成極からポリアニリンのフィルム体をはがし取った。

また、比較のため、恒温槽中の温度を25℃とした以外は上記と同様な条件にして比較用ポリアニリンを合成した。このポリアニリンは合成時から全体を1枚のフィルム体としてはがすことはできず、部分的には膜状体で得られたものの、ほとんどはコケ状の小片となった。

このような性状の差は、ポリアニリンの微視的な構造の違いによって発現される。上記のポリアニリンのSEM（走査型電子顕微鏡）写真を第1図及び第2図に示す。なお、第1図は合成温度5℃で合成したもの、第2図は比較例として合成温度25℃で合成したものについてである。第1図より明らかなように本実施例のポリアニリンは繊維状重合物の重合体であり、繊維形状が明確で長く、それが3次元的に相互にからみあった構造をしている。一方、比較例のポリアニリンは第2図より比較的小さな針状の重合体が多く見られ、これらが集合して繊維形状を構成していることが分る。

また、上記4種類のポリアニリンを50 kg/cm<sup>2</sup>

の圧力で加圧し、厚さ約250 μmのフィルム体とし、このフィルム状ポリアニリンと加圧前のフィルム状ポリアニリンについて、引張り強度及び柔軟性を調べた。柔軟性はフィルム体を180°曲げ、折り直した時の曲げ部分でのキ裂の有無で判断した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

合成温度 (°C)	加圧の有無	引張り強度 (N/mm <sup>2</sup> )	キ裂の有無	
-7	無	2.7	無	本 実 施 例
	有	5.1	無	
5	無	3.0	無	
	有	5.6	無	
15	無	2.3	無	比 較 例
	有	4.6	無	
25	無	—	—	比 較 例
	有	2.4	有	

第1表より明らかなように、比較例のポリアニリンは加圧成形してフィルム状にしても柔軟性に欠け、剛直であるのに対して本実施例のフィルム

状ポリアニリンは引張り強度が大きく、柔軟性に優れていることが分る。

#### (電池試験1)

上記フィルム状ポリアニリンを用いて以下の様に蓄電池用正極体を作成し、その充放電効率を測定した。

まず、第3図の実線で示すチタン製集電体の両側からフィルム状ポリアニリン（長さ70 mm×幅50 mm×厚さ0.4 mm、重さ約370 mg）2枚を約100 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧密着させて作成した。上記チタン製集電体は、電極取出し部1と電析部2とからなり、電極取出し部1は厚さ60 μmの板状であり、この電極取出し部1の下部より電析部2である4本の棒（幅1 mm、厚さ60 μm）が伸びている。なお、このチタン製集電体にはフィルム状ポリアニリンの付着性を助ける目的で、予めその表面に0.4 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度、15℃の温度条件で、前記と同様な電析液から厚さ約5 μmのポリアニリンを析出させておいた。なお、第3図の破線部分はフィルム状ポリアニリンの密着さ

せる位置を示し、その長さ $\theta_1$ 、 $\theta_2$ はそれぞれ $\theta_1=50$  mm、 $\theta_2=70$  mmである。

前記の合成温度が5℃及び15℃で合成した各フィルム状ポリアニリンを使用して2種類の蓄電池用正極体を作成した。

次に、上記正極体を約400 μmの厚さのポリプロピレン製不織布からなる緩状セパレータに入れ、このセパレータを正極体と同寸法の80重量%Li-Ag合金負極2枚ではさみ、これらを1セル/枚ハウジング化リチウムを含むプロピレンカーボネイト溶液からなる電解液中に浸漬して蓄電池を構成した。更にこの蓄電池をアルゴン雰囲気流のドライボックス中にて35 mAの電流で充放電した。2種類の蓄電池とも充電終止電圧3.9 V、放電終止電圧1.5 Vの条件で2種類の電池とも約82 mA・hrの放電容量が得られ、充放電のクーロン効率はほぼ100%であった。

前記比較例のポリアニリンを用いる場合、合成板からポリアニリンをはく離した時フィルム状にならないため、第3図に示すような空間の多い形

状の炭電体を用いた正極体の作成は難しい。それに対して本発明のフィルム状ポリアニリンでは極めて容易に正極体を作成することができる。

#### (電池試験2)

前記4種類のポリアニリンを合成極であるグラフイカーボンからはがすことなく、そのまま蓄電池用正極体とした以外は、上記電池試験1と同様にして蓄電池を作成した。

上記蓄電池をアルゴン雰囲気の下ドライボックス中に配置し、35mAの電流で充電終止電圧3.9V、放電終止電圧1.5Vの条件で10回充放電を行ない、その後充電状態で3日間放置し、自己放電量を測定した。なお、負極の容量は正極容量の約300倍であり測定された自己放電は正極体の原因するものと考えることができる。

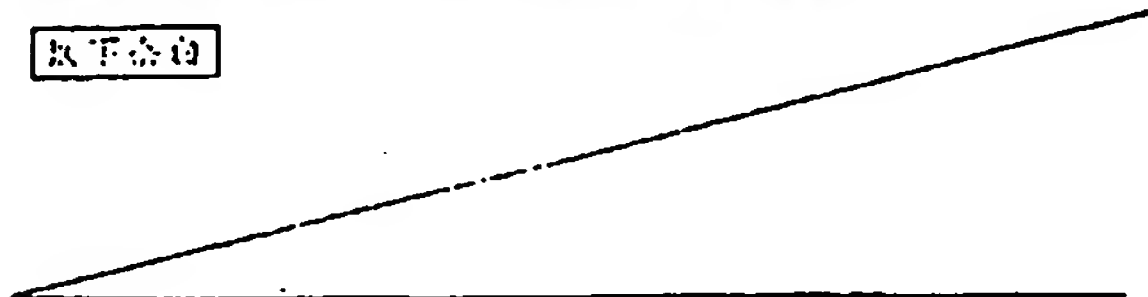
その自己放電量の結果を第2表に示す。比較例のポリアニリンを使用した正極体では充放電の過程で電解液が青緑色に染まり、自己放電も大きかった。なお青緑色の懸濁物は分析の結果ポリアニリン粒であることが認められた。それに対して、本

また比較のため、合成温度を25℃とした以外は上記と同様な条件で比較用ポリアニリンを合成した。このポリアニリンは合成極からフィルム状ではがすことができず、ほとんどコケ状の小片となった。

上記の合成温度3℃で合成したポリアニリンのSEM写真を第4図に、比較例として合成温度25℃で合成したポリアニリンのSEM写真を第5図に示す。比較例のポリアニリンが針状重合体の集合体であるのに対し、本実施例のポリアニリンは繊維状重合体の集合体であることが分る。

また、上記3種類のポリアニリンを50kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧し、厚さ約250μmのフィルム体とし、このフィルム状ポリアニリンと加圧前のフィルム状ポリアニリンについて、引張り強度及び柔軟性を調べた。その結果を第3表に示す。

以下省略



実施例のポリアニリンを使用した正極体では充放電過程での電解液の着色はほとんどなく、自己放電も極めて小さい結果が得られた。

第2表

ポリアニリンの合成温度(℃)	3日間放置による自己放電(%)	
-7	2	本実施例
5	2	
15	4	
25	25	比較例

#### 実施例2

アニリン単量体1モルと過塩素酸2モルとを水1gに溶解したポリアニリン合成用の電解液を使用した以外は実施例1と同様にしてポリアニリン合成用の電解セルを構成した。

次に、上記電解セルを用い、合成温度を3℃及び15℃とした以外は、実施例1と同様にして厚さ約420μmのポリアニリンを合成した。水洗、乾燥後、ナイフにより合成極からポリアニリンのフィルム体をはがし取った。

第3表

合成温度(℃)	加圧の有無	引張り強度(N/mm <sup>2</sup> )	キ裂の有無	
3	無	2.2	無	本実施例
	有	4.2	無	
15	無	2.0	無	
	有	3.5	無	
25	無	—	—	比較例
	有	0.9	有	

第3表より明らかなように、本実施例のフィルム状ポリアニリンは、比較例に比べて引張り強度が大きく、柔軟性に優れていることが分る。一方、比較例のポリアニリンは加圧成形し、フィルム体としても柔軟性に欠け、剛直である。このような本実施例のポリアニリンの優れた特性は重合体の繊維構造に由来している。

#### (電池試験1)

上記の合成温度が3℃及び15℃で合成したフィルム状ポリアニリンを用いて、実施例1の電池試験1と同様にして2種類の蓄電池用正極体を

作成し、次いで電解液として1モル/lの過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネイト溶液を使用した以外は実施例1と同様に上記正極体を用いて蓄電池を組み立てた。この蓄電池について実施例1と同様に充放電を行なった。

上記2種類の蓄電池とも約80 mA・hrの放電容量を示し、充放電のクーロン効率はいずれも100%であった。

#### (電池試験2)

前記3種類のポリアニリンを合成極であるグラフィィカーボンからはがすことなく、そのまま蓄電池用正極体とした以外は、上記電池試験1と同様にして蓄電池を作成した。

上記蓄電池について、実施例1の電池試験2と同様に試験を行ない、3日間放置による自己放電量を測定した。その結果を第4表に示す。比較例のポリアニリンを使用した正極体では充放電の過程で電解液に青緑色の懸濁物が多く見られ、自己放電も大きかった。それに対して、本実施例のポリアニリンを使用した正極体では充放電過程での

体として合成極からはがすことができたが、他の支持電解質を用いたポリアニリンは重合体間の結合力が弱く、粉状体となった。

これらポリアニリンのSEM写真を第6ないし10図に示す。なお、第6図は硫酸、第7図は硝酸、第8図は塩酸、第9図はホウフッ化水素酸、第10図は過塩素酸を支持電解質として用いたものである。硫酸、硝酸、塩酸を用いて合成したポリアニリンは球状あるいは比較的短い円柱状の重合体の集合体であるのに対して、過塩素酸、ホウフッ化水素酸を用いて合成したポリアニリンは長い繊維状重合体の集合体であった。

上記過塩素酸、ホウフッ化水素酸を用いて合成されたポリアニリンの電気伝導度を直流4端子法で測定したところ、5~508/cmの値が得られ、更に50 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧プレスしたものでは30~1208/cmの大きな値が得られた。このような大きな電気伝導度を有するポリアニリンは報告されておらず、大きな電気伝導度は重合体の長繊維構造により発現されている。

電解液の着色はほとんどなく、自己放電も極めて小さかった。

第4表

ポリアニリンの合成温度(°C)	3日間放置による自己放電(%)	
3	1	本実施例
15	3	
25	20	比較例

#### 実施例3

支持電解質として硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸を用い、この支持電解質とアニリン単量体とを水に溶解した5種類の電析液を用意した。アニリン単量体の濃度はいずれも1モル/l、支持電解質の濃度は、硫酸の場合1モル/l、他は2モル/lとした。

上記電析液を用い、合成温度15°Cで実施例1と同様にして合成極上にポリアニリンを合成した。水洗・乾燥後、ポリアニリンを合成極からナイフによりはがした。支持電解質として過塩素酸、ホウフッ化水素酸を用いたポリアニリンはフィルム

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1におけるフィルム状ポリアニリンの高分子構造を示すSEM(走査型電子顕微鏡)写真、第2図は実施例1における比較用ポリアニリンの高分子構造を示すSEM写真、第3図は正極用集電体の形状を示す図、第4図は実施例2におけるフィルム状ポリアニリンの高分子構造を示すSEM写真、第5図は実施例2における比較用ポリアニリンの高分子構造を示すSEM写真、第6ないし8図は実施例3における比較用ポリアニリンの高分子構造を示すSEM写真、第9及び10図は実施例3におけるフィルム状ポリアニリンの高分子構造を示すSEM写真である。

特許出願人

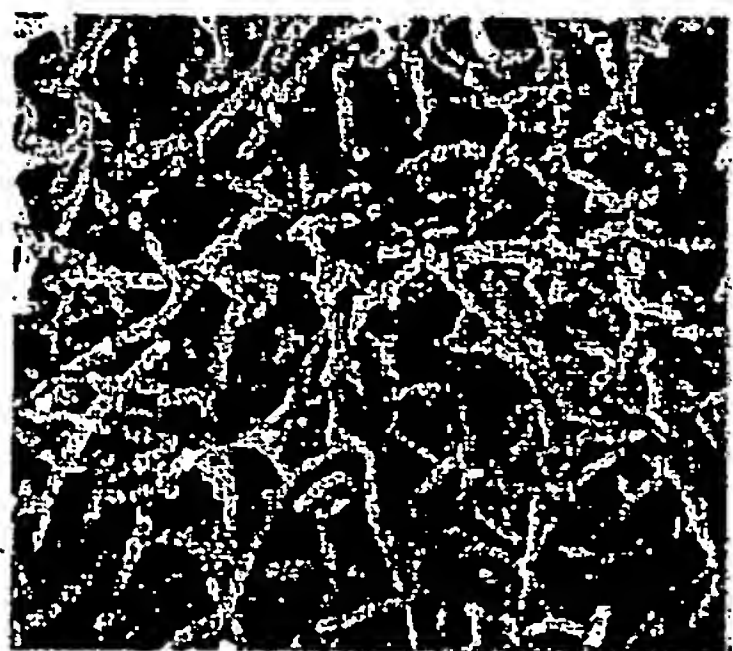
株式会社 登田中央研究所

代理人

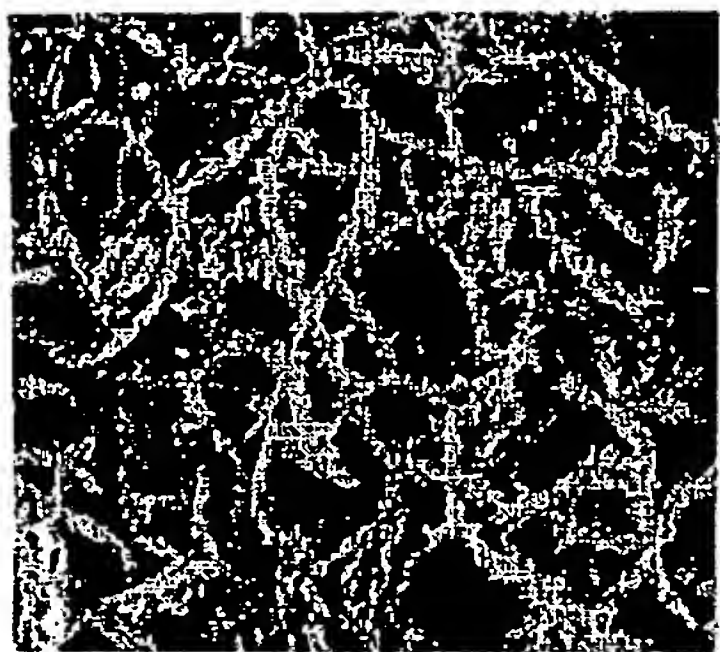
井垣士 高橋 祥 泰

(外2名)





第1図



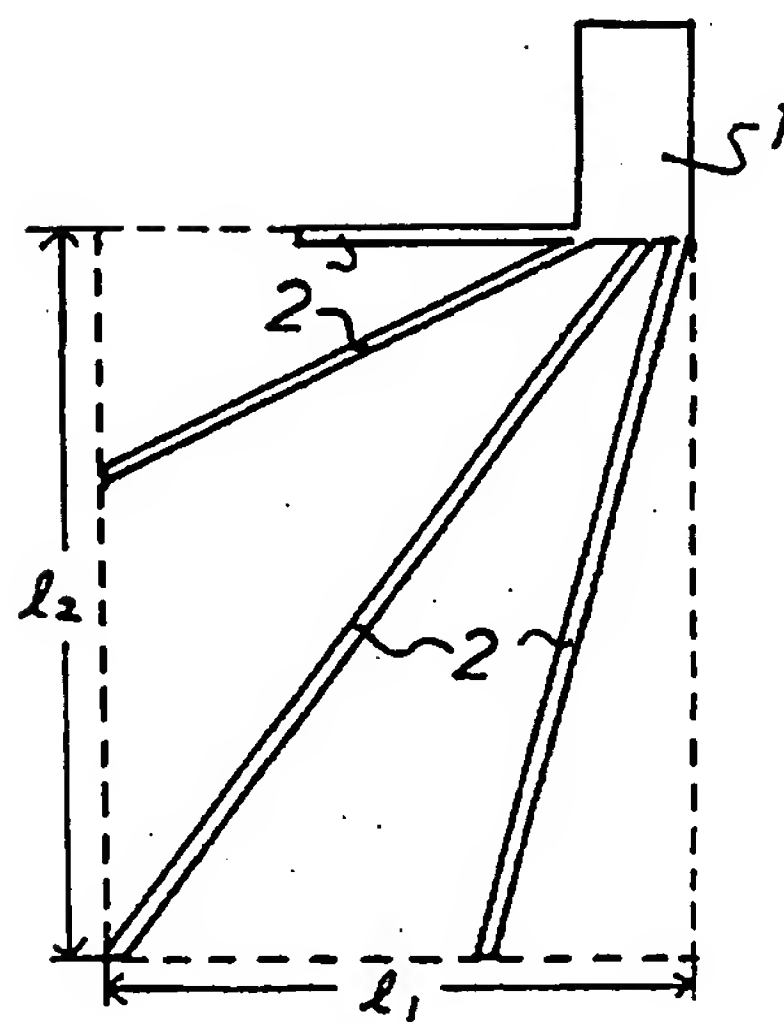
第2図



第4図



第5図



第3図



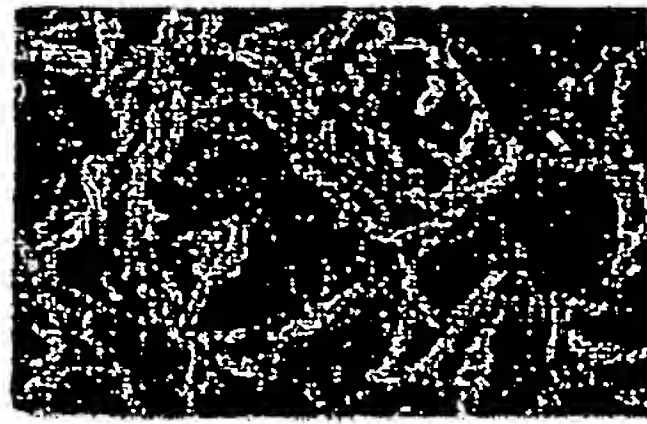
第6図



第7図



第8図



第9図



第10図

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 4/04  
4/60

識別記号

庁内整理番号

A-7239-5H  
2117-5H

⑦発 明 者 吉 田

仰 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**